

Abstract attached

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-121512

(P2001-121512A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 7 K 3/52

識別記号

BBB

F I

B 2 7 K 3/52

テーム (参考)

BBBA 2 B 2 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-308246

(22) 出願日

平成11年10月29日 (1999.10.29)

(71) 出願人 000180081

株式会社ザイエンス

東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

(72) 発明者 長野 征廣

群馬県伊勢崎市長沼町2208

(72) 発明者 白石 徹治

群馬県伊勢崎市長沼町2208

(72) 発明者 新井野 憲昭

群馬県伊勢崎市長沼町2208

(74) 代理人 100060690

弁理士 瀧野 秀雄

Fターム (参考) 2B230 AA01 AA05 BA01 CA06 CA22

CA24 CB01 CB09 CB10 DA02

EB01 EB02 EB03 EB13

(54) 【発明の名称】 銅系木材保存用組成物

(57) 【要約】

【課題】浸透性の悪い木材に安定した防腐性能及び防蟻性能を付与する銅系木材保存用組成物を提供する。

【解決手段】(A)無機銅化合物と、(B)ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を含む銅系木材保存用組成物とする。前記無機銅化合物は、好ましくは、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅、塩基性磷酸銅及び塩基性硝酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物である。前記ポリエチレンイミン類は、好ましくは、分子量300~70000のポリエチレンイミン類である。前記ポリエチレンアミン類は、好ましくは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びペンタメチルジエチレントリアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物である。そして、前記ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量は、好ましくは、無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以上の量である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 無機銅化合物と、(B) ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を含むことを特徴とする銅系木材保存用組成物。

【請求項2】 無機銅化合物が、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅、塩基性磷酸銅及び塩基性硝酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1記載の銅系木材保存用組成物。

【請求項3】 ポリエチレンイミン類が、分子量300～70000のポリエチレンイミン類であることを特徴とする請求項1又は2記載の銅系木材保存用組成物。

【請求項4】 ポリエチレンアミン類が、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びペンタメチルジエチレントリアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の銅系木材保存用組成物。

【請求項5】 ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量が、無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以上の量であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の銅系木材保存用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、木材の腐朽を防止すると共にシロアリによる劣化を防止する銅系木材保存用組成物に関し、さらに、詳しくは、銅系木材保存用組成物を用いて塗布、浸漬、加圧注入等の手段によって木材を処理する際に、木材への浸透性を良好にして、木材に安定した防腐・防蟻性能を付与することができる銅系木材保存用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】木材は、建材、家具、工業用材料、土木用材料などとして種々の用途に使用されているが、それらを野外で使用する場合には、木材腐朽菌による腐朽が生じたり、また、シロアリによる劣化が生じることがあるので、その長期の使用が困難とされている。そこで、木材を木材腐朽菌やシロアリから保護するために、水溶性の銅系木材保存用組成物が提案されている。水溶性の銅系木材保存用組成物に含有される無機銅化合物としては、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅、塩基性磷酸銅、塩基性硝酸銅等が知られている。このような水溶性の銅系木材保存用組成物は、塗布、浸漬、加圧注入等の手段によって木材に適用されている。

【0003】このような水溶性の銅系木材保存用組成物は、他の金属又は有機系の木材保存用組成物に比べて、安価であること、杭などの接地条件で使用する木材に適用できること、長期の防腐性及び防蟻性を有すること、水で容易に希釈できること、等の優れた利点を有している。

【0004】無機銅化合物は、例えば、アンモニア、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン、及び、エチレンジアミン等のアルキルジアミン、と錯体を形成して水溶性とすることができる。これらの水溶性銅錯体を含有する水溶性の銅系木材保存用組成物を、例えば、JIS A9002（加圧式防腐処理方法）に規定されている方法で木材中に含浸させようとする場合、スギの辺材等のように注入性状が非常に容易な木材には、水溶性の銅系木材保存用組成物を木材中に深く浸透させることが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】水溶性の銅系木材保存用組成物は、前述のとおり優れた利点を有しているものであるが、現在、建築材で最も多く使用されているベイツガ等の浸透性の悪い木材では、木材中に浸透される距離はスギ材ほど長くはないので、ベイツガ等の浸透性の悪い木材に適用した場合に満足すべき薬剤注入量及び浸潤度が得られず、そのために、ベイツガ等の浸透性の悪い木材に安定した防腐性能及び防蟻性能を付与することができないという問題があった。

【0006】本発明は、かかる問題を解決することを目的としている。即ち、本発明は、浸透性の悪い木材に安定した防腐性能及び防蟻性能を付与する銅系木材保存用組成物を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる目的を達成するために、銅を水溶化する多くのアミンについて実験によりそれらの性質を鋭意調べたところ、無機銅化合物と、ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を組み合わせた銅系木材保存用組成物が、ベイツガ等の浸透性の悪い木材に深く浸透して、薬剤注入量を増加させると共に浸潤度を向上させ、そのために、浸透性の悪い木材に安定した防腐性及び防蟻性能を付与できることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、請求項1に記載された発明は、

(A) 無機銅化合物と、(B) ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を含むことを特徴とする銅系木材保存用組成物である。

【0009】請求項2に記載された発明は、請求項1に記載された発明において、無機銅化合物が、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅、塩基性磷酸銅及び塩基性硝酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とするものである。

【0010】請求項3に記載された発明は、請求項1又は2に記載された発明において、ポリエチレンイミン類が、分子量300～70000のポリエチレンイミン類であることを特徴とするものである。

【0011】請求項4に記載された発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載された発明において、ポリエチ

レンアミン類が、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びペンタメチルジエチレントリアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とするものである。

【0012】請求項5に記載された発明は、請求項1ないし4のいずれかに記載された発明において、ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量が、無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以上の量であることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の銅系木材保存用組成物は、(A)無機銅化合物と、(B)ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を含んでいる。

【0014】本発明における銅化合物は、好ましくは、酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅、塩基性硫酸銅、塩基性磷酸銅及び塩基性硝酸銅から選ばれる少なくとも1種の化合物であるが、本発明の目的に反しないかぎり、前記好ましいと例示した銅化合物以外の銅化合物であってもかまわない。本発明におけるポリエチレンイミン類か、好ましくは、分子量300~70000のポリエチレンイミン類である。本発明におけるポリエチレンアミン類は、好ましくは、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン及びペンタメチルジエチレントリアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物であるが、本発明の目的に反しないかぎり、前記好ましいと例示したポリエチレンアミン類以外のポリエチレンアミン類であってもかまわない。

【0015】本発明における、ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量は、好ましくは、無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以上の量である。ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量が無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以下である場合には、銅系木材保存用組成物に期待できるような防腐蚀性及び防蟻性を付与することができないので、ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物の含有量は、好ましくは、無機銅化合物中の銅の重量1に対して0.5以上の量である。

【0016】本願発明の銅系木材保存用組成物は、例えば、そのまま、あるいは、水又は水を含む有機溶剤に溶解して、木材の表面に塗布したり、木材を浸漬して含浸させたり、木材中に加圧して注入したりする等の適宜の手段を採用することにより、木材に適用することができる。

【0017】

【実施例】(実施例1)モノエタノールアミン28重量%、分子量300のポリエチレンイミン4.5重量%及び

び水49.5重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とポリエチレンイミンとの比率は、1:0.5であった。

【0018】(実施例2)分子量300のポリエチレンイミン27重量%及び水55重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とポリエチレンイミンとの比率は、1:3.0であった。

【0019】(実施例3)モノエタノールアミン18重量%、分子量1000のポリエチレンイミン9重量%及び水55重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とポリエチレンイミンとの比率は、1:1.0であった。

【0020】(実施例4)モノエタノールアミン18重量%、分子量3000のポリエチレンイミン9重量%及び水55重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とポリエチレンイミンとの比率は、1:1.0であった。

【0021】(実施例5)モノエタノールアミン15重量%、ジエチレントリアミン4.6重量%及び水67.4重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とジエチレントリアミンとの比率は、1:0.5であった。

【0022】(実施例6)モノエタノールアミン18重量%、ジエチレントリアミン12重量%及び水56重量

5

%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とジエチレントリアミンとの比率は、1:1.32であった。

【0023】(実施例7) ジエチレントリアミン27.3重量%及び水59.7重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とジエチレントリアミンとの比率は、1:3.00であった。

【0024】(実施例8) モノエタノールアミン18重量%、トリエチレンテトラミン10.8重量%及び水58.2重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とトリエチレンテトラミンとの比率は、1:1.2であった。

【0025】(実施例9) モノエタノールアミン26重量%、テトラエチレンペンタミン10重量%及び水51重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とテトラエチレンペンタミンとの比率は、1:1.1であった。

【0026】(実施例10) モノエタノールアミン18重量%、ペンタエチレンヘキサミン11.8重量%及び水57.2重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とペンタエチレンヘキサミンとの比率は、1:1.3であった。

【0027】(実施例11) ペンタエチレンヘキサミン26重量%及び水36重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75

6

℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とペンタエチレンヘキサミンとの比率は、1:2.86であった。

【0028】(実施例12) モノエタノールアミン18重量%、ペンタメチルジエチレントリアミン10重量%及び水59重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とペンタメチルジエチレントリアミンとの比率は、1:1.1であった。

【0029】(比較例1) モノエタノールアミン36重量%及び水46重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。

【0030】(比較例2) モノエタノールアミン26重量%及び水61重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の塩基性炭酸銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。

【0031】(比較例3) モノエタノールアミン33.1重量%、分子量300のポリエチレンジアミン2.7重量%及び水46重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率50%の塩基性炭酸銅18重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とポリエチレンジアミンとの比率は、1:0.3であった。

【0032】(比較例4) モノエタノールアミン33.3重量%、ジエチレントリアミン2.7重量%及び水51重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた

銅系木材保存用組成物の銅とジエチレントリアミンとの比率は、1:0.3であった。

【0033】(比較例5)モノエタノールアミン33.3重量%、ペンタエチレンヘキサミン2.7重量%及び水51重量%をガラスビーカーに入れて混合液とし、これら混合液を攪拌しながら加熱して75℃に保持した。この混合液に銅含有率70%の水酸化銅13重量%を攪拌下に投入し、そして、この塩基性炭酸銅を投入した混合液を75℃に保持して30分間攪拌することにより均一な銅系木材保存用組成物とした。このようにして得られた銅系木材保存用組成物の銅とペンタエチレンヘキサミンとの比率は、1:0.3であった。

【0034】(試験例)前記実施例1~12及び比較例1~5により調合した木材保存用組成物を用いて次に示す浸透性の試験を行った。

【0035】浸透性の試験

(A) 試験材

含水量を約15%に調整した縦2.5cm、横2.5cm及び長さ4.5cmのベイツガ(Tsuga heterophylla)の両木口を透明シリコン樹脂でシールして試験材とし、これらの試験片を1試験薬剤につき30個を準備し*

*た。

【0036】(B) 試験薬剤処理

(1) 試験薬剤の調整

実施例1~12及び比較例1~5により調合した木材保存用組成物を水道水で45倍(重量/重量)に希釈して試験薬剤とした。

(2) 試験薬剤による試験片の処理

容量10リットルの小型耐圧容器に30個の試験材を入れ、そして、これらの試験材が試験薬剤の浮力で浮かないように、試験材に重石を載せた。この小型耐圧容器に蓋を閉め、容器内を750mmHgの状態に1時間減圧した後、前記したように調整した試験薬剤4リットルを吸引導入し、そして、容器内を大気圧に戻した。これらの試験片が十分に試験薬剤に浸漬しているのを確認し、次に、小型耐圧容器に蓋をして5kgf/cm²で3時間の加圧を行った後、容器内を大気圧に戻し蓋を開けて試験材を取り出した。このように取り出した試験片の重量を測定した。

【0037】(C) 浸透性の評価

次の式

$$\text{注入量 (Kg/m}^3\text{)} = \frac{\text{処理後重} - \text{処理前重}}{\text{試験材の体積}} \times 1000$$

に示される式によって試験薬剤の注入量(Kg/m³)を測定した。さらに、試験薬剤の浸潤度を測定するために、これらの試験片を5日乾燥した後、それらの中央部分を切断し、クロマズロールS・酢酸ナトリウム混合水溶液を試験片の切断面に吹き付けて、試験薬剤が試験片に浸潤している部分を濃緑色に発色させた。このように試験薬剤が試験片に浸潤している部分の面積を画像解析装置で測定し、次の式

$$\text{注入量 (\%)} = \frac{\text{試験薬剤の浸潤面積}}{\text{試験片の断面積}} \times 100$$

で求めた。

【0038】試験結果は、次の表1に示される。

【0039】

【表1】

試験薬剤	平均注入量(kg/m ³)	平均浸潤濃度(%)
実施例1	485	67
実施例2	504	73
実施例3	501	66
実施例4	530	62
実施例5	555	78
実施例6	547	72
実施例7	500	69
実施例8	527	71
実施例9	513	72
実施例10	505	70
実施例11	538	77
実施例12	513	75
比較例1	235	34
比較例2	187	20
比較例3	206	28
比較例4	280	31
比較例5	257	29

【0040】表1より、実施例の木材保存用組成物は、いずれも、比較例の木材保存用組成物に比べて、薬剤注

入量及び浸潤度が著しく改善されていることが判る。

【0041】以上、本発明によれば、次の利点がある。
即ち、本発明の木材保存用組成物は、(A)無機銅化合物と、(B)ポリエチレンイミン類、ポリエチレンアミン類又はそれらの混合物と、を含んでいるので、浸透性の悪い木材中に深く浸透して薬剤注入量を増加させると共に浸潤度を向上させることができ、そのために、建築*

*材で最も多く使用されているベイツガ等の浸透性の悪い木材に対して十分な防腐性能及び防蟻性能を付与することができる。

【0042】

【発明の効果】浸透性の悪い木材中に深く浸透して薬剤注入量を増加させると共に浸潤度を向上させることにより、浸透性の悪い木材に安定した防腐性能及び防蟻性能を付与することができる。

L2: Entry 3 of 20

File: DWPI

May 8, 2001

DERWENT-ACC-NO: 2001-505321

DERWENT-WEEK: 200174

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper composition comprises an inorganic copper compound, polyethyleneimines and/or polyethyleneamines, useful for preserving wood

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

XYENCE KK

XYENN

PRIORITY-DATA: 1999JP-0308246 (October 29, 1999)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 2001121512 A

May 8, 2001

006

B27K003/52

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP2001121512A

October 29, 1999

1999JP-0308246

INT-CL (IPC): B27 K 3/52

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001121512A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Copper composition for preserving wood comprises:

(A) an inorganic copper compound; and

(B) polyethyleneimines, polyethyleneamines, or a mixture of these compounds.

ACTIVITY - Antiparasitic.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - The compositions obtained can be used for preventing wood from rotting and protecting i from termites.

ADVANTAGE - The compositions obtained permeate deep into wood and prevent wood from rotting.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COPPER COMPOSITION COMPRISE INORGANIC COPPER COMPOUND USEFUL PRESERVE WOOD

DERWENT-CLASS: A97 C03 D22 E32 F09 P63

CPI-CODES: A05-J07; A12-B09; C04-C03D; C05-A03A; C10-B01B; C14-A04; C14-B01; C14-B04B; C14-B0 D09-A01; E10-B01E; E35-A; F05-B01;